

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-150859

(P2002-150859A)

(43)公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 B 13/14		H 0 1 B 13/14	A 4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C E S	C 0 8 J 3/24	C E S A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	5 G 3 2 5
5/14		5/14	
5/541		C 0 8 L 23/08	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-341116(P2000-341116)

(22)出願日 平成12年11月8日 (2000.11.8)

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社  
兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 出村 剛

兵庫県尼崎市東向島西之町8 三菱電線工業株式会社内

(72)発明者 宮下 芳次

兵庫県尼崎市東向島西之町8 三菱電線工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電線の製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明は中・低圧法ポリエチレン、特に直鎖状低密度ポリエチレンとシラン化合物を同時に押出成形に供して電線・ケーブルを製造する際、絶縁体層であるポリエチレンに発泡が生じないで、かつ良好な架橋度を得ることができる電線の製造方法を提供する。

【解決手段】平均粒径が0.02mm以上2.0mm以下の粉末状の中・低圧法ポリエチレンが1~8重量部、平均粒径が2.0mmより大きく7.0mm以下のペレット状の中・低圧法ポリエチレンが92~99重量部、シラン化合物、有機過酸化物、シラノール縮合触媒を押出機で加熱反応させながら導体周上に押出成形し、その後水分と接触させて架橋することを特徴とする電線の製造方法である。

ニセル 41

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】平均粒径が 0.02 mm 以上 2.0 mm 以下の粉末状の中・低圧法ポリエチレンが 1～8 重量部、平均粒径が 2.0 mm より大きく 7.0 mm 以下のペレット状の中・低圧法ポリエチレンが 92～99 重量部、シラン化合物、有機過酸化物、シラノール縮合触媒を押出機で加熱反応させながら導体周上に押出成形し、その後水分と接触させて架橋することを特徴とする電線の製造方法。

【請求項 2】上記ポリエチレンが高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンの中の少なくとも一種類であることを特徴とする請求項 1 記載の電線の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は架橋したポリエチレン、特に直鎖状低密度ポリエチレンを絶縁体層として導体周上に被覆した電線の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性が要求される電線被覆材料として架橋したポリエチレンが使われてきた。最近では融点が高く機械的特性が優れている中・低圧法ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンと称されているポリエチレンが適用されてきた。中でも特に直鎖状低密度ポリエチレンが注目されている。また架橋方法においても、従来の化学架橋や電子線を照射して架橋させる架橋方法より、簡単に架橋できるシラン架橋も使われてきた。

【0003】通常、電線被覆材として使われている中・低圧法ポリエチレンはペレット状に造粒されたものを使用している。このペレット状の中・低圧法ポリエチレンとシラン化合物を同時に導体周上に押出成形して電線を製造した場合、シラン化合物が充分に中・低圧法ポリエチレンに浸透、分散することができず、その結果架橋度の低い、つまり耐熱性が良好でない電線ができるため、製品歩留まりを低下させるといった問題があった。また、未反応のシラン化合物が押出機内に残留するとこの未反応シラン化合物が潤滑剤のように作用して、押出機内のスクリーとポリエチレンとの間ですべり現象が発生するため、安定な押出成形ができなくなるといった問題が発生していた。

【0004】中・低圧法ポリエチレンの一つであるペレット状の直鎖状低密度ポリエチレンにシラン化合物を充分に浸透、分散させる方法として特許 3024669 号がある。この方法ではペレット状の直鎖状低密度ポリエチレンと粉末状の直鎖状低密度ポリエチレンとを混合させることで、シラン化合物を直鎖状低密度ポリエチレンに充分に浸透、分散するので架橋度の良好な電線を製造することができるというものである。

【0005】当該技術では、大量の粉末状の直鎖状低密度ポリエチレンを使うことで、シラン化合物が直鎖状低密度ポリエチレンに充分に浸透、分散して、安定した架橋度が得られるという効果はあるが、導体周上に押出成形して電線製造した場合には、押出機内には大量の粉末状の直鎖状低密度ポリエチレンとともに空気が巻込まれやすく、その結果、押出機内に巻込まれた空気は押出機より出た際の急激な圧力の開放によって絶縁体層であるポリエチレンに発泡を生じさせるといった問題が生じた。

## 【0006】

【課題を解決させるための手段】本発明は中・低圧法ポリエチレン、特に直鎖状低密度ポリエチレンとシラン化合物を同時に導体周上に押出成形で被覆して電線を製造する際、絶縁体層となるポリエチレンに発泡が生じないで、安定な架橋度を得ることができる電線の製造方法を提供する。

【0007】すなわち、平均粒径が 0.02 以上 2.0 mm 以下の粉末状の中・低圧法ポリエチレンが 1～8 重量部、平均粒径が 2.0 mm より大きく 7.0 mm 以下のペレット状の中・低圧法ポリエチレンが 92～99 重量部、シラン化合物、有機過酸化物、シラノール縮合触媒を押出機で加熱反応させながら導体周上に押出成形し、その後水分と接触させて架橋することを特徴とする電線の製造方法である。

【0008】上記ポリエチレンが高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンの中の少なくとも一種類であることを特徴とする電線の製造方法である。

## 【0009】

【発明の実態】本発明のベースポリマーである中・低圧法ポリエチレンはチーグラ系触媒、フィリップス系触媒、メタロセン系触媒等を使って、低圧（数 atm～数十 atm）または中圧（30 atm～70 atm）下において気相法、液相法等の重合法で生成されるエチレンと  $\alpha$  オレフィンとの共重合体またはエチレンと微量の  $\alpha$  オレフィンとの共重合体であり、粉末状である。その平均粒径は 0.02 mm 以上 2.0 mm 以下である。ここでいう「粉末状」とは鱗片状、球状、疑似球状、塊状、ウイスキー状等が挙げられるが、本発明では粉末の形状は特定する必要はなく任意の形状であれば良い。平均粒径が 0.02 mm より小さくなると取扱いが難しくなるため、作業効率が低下する。平均粒径が 2.0 mm より大きくなるとシラン化合物が充分にベースポリマーである中・低圧法ポリエチレンに浸透、分散せず、その結果充分な架橋度が得られない。

【0010】平均粒径が 0.02 mm 以上 2.0 mm 以下の粉末状の中・低圧法ポリエチレンが 1 重量部より少ないと充分な架橋度が得られず、中・低圧法ポリエチレンで平均粒径が 0.02 mm 以上 2.0 mm 以下の中

・低圧法ポリエチレンが8重量部より多いと中・低圧法ポリエチレンとシラン化合物を同時に導体周上に押出成形で被覆して電線を製造した場合、絶縁体層であるポリエチレンに発泡を生じさせる。

【0011】中・低圧法ポリエチレンで平均粒径2.0mmより大きく7.0mmのペレット状の中・低圧法ポリエチレンは、粉末状の中・低圧法ポリエチレンを造粒したものであれば良く、「ペレット状」とは円板状、球状、疑似球状、塊状等が含まれるが特に形状を指定をする必要はなく任意の形状であれば良い。平均粒径2.0mmより大きく7.0mmのペレット状の中・低圧法ポリエチレンが92重量部より少ないと該ポリエチレンとシラン化合物を同時に導体周上に押出成形で被覆して電線を製造した場合、絶縁体層であるポリエチレンに発泡を生じさせ、中・低圧法ポリエチレンが99重量部より多いと、良好な架橋度が得られない。

【0012】シラン化合物としては、架橋が可能であれば特に制限はなく、押出成形性を良好に保つため、最小の添加量で最良な架橋度を得るためにトリメトキシビニルシランにすることが好ましい。トリメトキシビニルシランの添加量は中・低圧法ポリエチレン100重量部に対して0.1～5重量部が望ましい。

【0013】有機過酸化物としては、ラジカルを発生させることのできる化合物であれば特に制限はないが、具体的な有機過酸化物を挙げると、ジクミルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン等のジアルキルパーオキサイド類、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、クメンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類が挙げられる。有機過酸化物の添加量は中・低圧法ポリエチレン100重量部に対して0.01～0.05重量部が好ましい。

(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン等のジアルキルパーオキサイド類、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、クメンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類が挙げられる。有機過酸化物の添加量は中・低圧法ポリエチレン100重量部に対して0.01～0.05重量部が好ましい。

【0014】シラノール縮合触媒としては触媒作用をするものであれば特に限定しないが、具体的に挙げるとジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ナフテン酸鉛、ステアリン酸亜鉛、酢酸第一錫等がある。シラノール触媒の添加量は架橋速度に応じて適宜変更しても良い。その他の添加剤として、酸化防止剤、カーボン、難燃剤、充填剤、着色剤等を適宜添加しても良い。

【0015】押出機は温度制御ができるものであれば良く、原料である中・低圧法ポリエチレン、添加剤であるシラン化合物、有機過酸化物、シラノール縮合触媒、酸化防止剤等を入れて加熱反応させながら導体周上に単軸押出し等で押出成形する。

【0016】架橋は押出成形後、ドラムに巻き取り室温中に放置して空気中の水分と反応させる方法や押出成形後、ドラムに巻き取り約80℃に保たれた飽和水蒸気中に放置して水分と反応させる方法、押出成形後、引続き80℃に保たれた水に浸漬させて水分と接触させて架橋させた後にドラムに巻き取るといった方法等が挙げられる。

#### 【0017】

【実施例】実施例1：平均粒径が0.5mmの粉末状の直鎖状低密度ポリエチレン1重量部、平均粒径が4.0mmのペレット状の直鎖状低密度ポリエチレン99重量部を押出機のホッパーに供給し、シラン化合物としてトリメトキシビニルシラン1.7重量部、有機過酸化物としてジクミルパーオキサイド0.06重量部、シラノール触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05重量部、酸化防止剤として3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.5重量部を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、押出機で押出温度230℃で断面積60mm<sup>2</sup>の銅導体に厚さ1.5mmに押出成形し、ドラムに巻き取って80℃に保持された飽和水蒸気雰囲気中に48時間放置して水架橋反応をさせて電線を製造した。

【0018】実施例2：平均粒径1.0mmの粉末状の直鎖状低密度ポリエチレン8重量部、平均粒径が6.0mmのペレット状の直鎖状低密度ポリエチレン92重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過酸化物、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0019】実施例3：平均粒径が2.0mmの粉末状の直鎖状低密度ポリエチレン8重量部、平均粒径が6.0mmのペレット状の直鎖状低密度ポリエチレン92重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過酸化物、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0020】実施例4：平均粒径が0.5mmの粉末状の高密度ポリエチレン5重量部、平均粒径が6.0mmのペレット状の高密度ポリエチレン95重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過酸化物、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0021】実施例5：平均粒径が1.5mmの粉末状の中密度ポリエチレン3重量部、平均粒径が6.0mmのペレット状の中密度ポリエチレン97重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有

↑  
混合剤をペレットと混合し、  
押し出し成形する。

機過酸化、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0022】実施例6：平均粒径が2.0mmの粉末状の超低密度ポリエチレン5重量部、平均粒径が5.0mmのペレット状の超低密度ポリエチレン95重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過酸化、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0023】比較例1：平均粒径が0.5mmの粉末状の直鎖状低密度ポリエチレン10重量部、平均粒径が4.0mmのペレット状の直鎖状低密度ポリエチレン90重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過酸化、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0024】比較例2：平均粒径が1.0mmの粉末状の直鎖状低密度ポリエチレン100重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過酸化、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0025】比較例3：平均粒径が4.0mmのペレット状の直鎖状低密度ポリエチレン100重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過酸化、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0026】比較例4：平均粒径が4.0mmのペレット状の高低密度ポリエチレン100重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過

酸化、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0027】比較例5：平均粒径が1.0mmの粉末状の直鎖状低密度ポリエチレン100重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過酸化、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0028】比較例6：平均粒径が0.5mmの粉末状の中低密度ポリエチレン45重量部、平均粒径が4.0mmのペレット状の中密度ポリエチレン55重量部を押出機のホッパーに供給し、実施例1と同じシラン化合物、有機過酸化、シラノール触媒、酸化防止剤および同じ量を溶解させた混合液を定量吐出器により押出機のホッパーに供給し、実施例1と同様に電線を製造した。

【0029】発泡の発生状況は、押出成形された直鎖状低密度ポリエチレンの表面を目視にて観察した。発泡ありを×、発泡なしを○として評価した。

【0030】架橋度の評価は、押出成形してドラムに巻き取った後、80℃に保持された飽和水蒸気雰囲気中に48時間放置して直鎖状低密度ポリエチレンを水架橋反応をさせた後、該直鎖状低密度ポリエチレンのゲル分率を測定してゲル分率が40%以上を○、ゲル分率が40%未満を×と評価した。

【0031】総合評価として、発泡なしでかつゲル分率が40%以上のものを○と評価し、発泡ありもしくはゲル分率が40%未満の結果のものを×と評価した。

【0032】上記した電線について、以下の方法により、発泡の発生状況および架橋度を評価した。その結果を表1および表2に示す。

【0033】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
発泡の有無	○	○	○	○	○	○
架橋度の評価	○	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	○	○	○	○

【0034】

40 【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
発泡の有無	×	○	×	○	×	×
架橋度の評価	○	×	○	×	○	○
総合評価	×	×	×	×	×	×

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電線の製造方法では押出成形時に発泡が起こらず、かつ充分な架

橋が行われるので耐熱性の良好な電線が製造可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C O 8 L 23/08

C O 8 K 5/54

Fターム(参考) 4F070 AA13 AC52 AC56 AC67 AE08

GA01 GA05 GB06 GC05

4J002 BB051 BB052 EG018 EG028

EG048 EK007 EX036 EZ018

GQ01

5G325 GA17 GA22 GC01 GC05